

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09194427 A**(43) Date of publication of application: **29 . 07 . 97**

(51) Int. Cl.

C07C 69/02
B01J 23/755
B01J 25/02
C07C 67/283
// C07B 61/00

(21) Application number: **08024686**(22) Date of filing: **18 . 01 . 96**(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **TANAKA YASUTAKA**
FUKUYA KAZUAKI

(54) **PRODUCTION OF SATURATED ESTER**

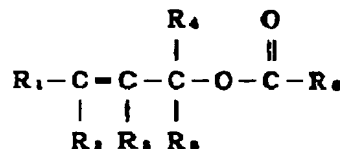
produced at a low cost.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a saturated ester known as an industrially important compound frequently used as a solvent or a reaction solvent in high yield accompanying little decomposition reaction by hydrogenating an ester containing unsaturated group in the presence of a specific catalyst.

SOLUTION: An ester containing an unsaturated group and expressed by the formula (R_1 to R_5 are each a 1-10C alkyl; R_6 is a 1-10C alkyl) is hydrogenated by using a hydrogenation catalyst containing 10-100wt.% of nickel. The hydrogenation catalyst is preferably a Raney-nickel or a supported nickel. The compound of the formula is preferably allyl acetate, crotyl acetate, methallyl acetate, allyl propionate, crotyl propionate, etc., and the reaction temperature is preferably 30-200°C. The reaction is preferably carried out under atmospheric pressure in the case of a gaseous phase reaction and under 15-50kg/cm² pressure in the case of a liquid-phase reaction. The present process does not necessitate a complicate reaction apparatuses and reaction steps, the catalyst is easily available because it contains inexpensive nickel as a main compound and, accordingly, the objective saturated ester can be



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194427

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/02			C 0 7 C 69/02	
B 0 1 J 23/755			B 0 1 J 25/02	X
25/02			C 0 7 C 67/283	
C 0 7 C 67/283			C 0 7 B 61/00	3 0 0
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		B 0 1 J 23/74	3 2 1 X
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-24686

(22) 出願日 平成8年(1996)1月18日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 田中 康隆

広島県大竹市玖波4-13-5

(72) 発明者 福家 一昭

広島県大竹市玖波8丁目2-2

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 飽和エステルの製造方法

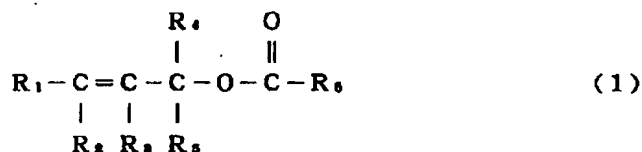
(57) 【要約】

【課題】 不飽和基含有エステルを汎用触媒を使用して水素化し、飽和エステルを製造する方法を提供する。

【解決手段】 ニッケルを10乃至100重量%含有する水素化触媒を用いて、下記一般式(1)で示す不飽和

基含有エステルを水素化することを特徴とする飽和エステルの製造方法。反応温度は30乃至200℃の範囲で水素化することが好ましい。

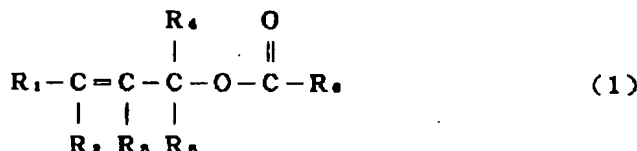
【化1】

(ここで、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は炭素数1乃至10の任意のアルキル基または水素原子を表わし、R₆は、炭素数1乃至10の

任意のアルキル基を表わす。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ニッケルを 10 乃至 100 重量%含有する水素化触媒を用いて、下記一般式 (1) で示す不飽和*



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は炭素数 1 乃至 10 の任意の

アルキル基または水素原子を表わし、 R_6 は、炭素数 1 乃至 10 の

任意のアルキル基を表わす。)

【請求項 2】 請求項 1 記載の不飽和基含有エステルが酢酸アリル、酢酸クロチル、酢酸メタリル、プロピオン酸アリル、プロピオン酸クロチル、プロピオン酸メタリルの群から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の飽和エステルの製造方法。

【請求項 3】 水素化触媒がラネーニッケルまたは担持型ニッケルであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の飽和エステルの製造方法。

【請求項 4】 反応温度が 30 乃至 200℃の範囲で水素化することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の飽和エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は飽和エステルの製造方法であって、特定の触媒の存在下に不飽和基含有エステルを水素化することにより飽和エステルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】飽和エステル類は溶剤や反応溶媒として多用され、工業上重要な化合物である。これら飽和エステル類は、一般に、飽和エステルに対応するアルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化を介して製造される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、エステル反応系では、副生成物である水を系外に取り除かなければ、反応の平衡状態を生成側に傾けることができず、工業的に有意な原料転化率や反応速度が得られない。そのため、エステル化を介する飽和エステル類の工業的な製造は、他の反応系を介するより複雑な反応装置や反応工程を必要とし、加えて、空時収率が低く、水の蒸留分離にも多大のエネルギーを消費する等の困難を有する。

【0004】一方、アリル基、メタリル基等を含有する不飽和基含有エステルは、対応するオレフィンとカルボン酸との酸化的アシルオキシ化反応を介して、極めて高収率、かつ高空時収率で工業的に生産することができ※

* 基含有エステルを水素化することを特徴とする飽和エステルの製造方法。

【化 1】

※る。従って、容易に入手できるこれら不飽和基含有エステルに水素化反応を実行し、飽和エステルの製造を試行したところ、この反応は相当するアルカンとカルボン酸への飽和エステルの分解反応をも伴った。これを防ぎ飽和エステルを高収率で得るには、白金族金属であるロジウム (Rh) を触媒として使用することが必要となる

(接触水素化反応；西村重夫他、東京化学同人、p. 117)。しかし、白金族金属の中でも Rh は極めて高価な金属である。Rh を触媒として、飽和エステル類のごとく比較的安価な化合物を工業的に生産することは、触媒の失活がある程度不可避であることを考慮すると、経済性上の不均衡を招くことになる。

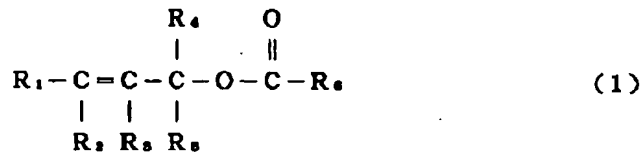
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、不飽和基含有エステルの水素化反応について、鋭意検討を重ねた結果、意外にも、ラネーニッケル等の安価なニッケル系汎用水素化触媒を特定条件下で使用することにより、殆ど分解反応を伴わずに飽和エステルが高収率で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち本発明は、ニッケルを 10 乃至 100 重量%含有する水素化触媒を用いて、下記一般式 (1) で示す不飽和基含有エステルを水素化することを特徴とする飽和エステルの製造方法とするものである。また、前記不飽和基含有エステルが酢酸アリル、酢酸クロチル、酢酸メタリル、プロピオン酸アリル、プロピオン酸クロチル、プロピオン酸メタリルの群から選ばれる化合物であることを特徴とする前記飽和エステルの製造方法を提供するものである。さらに、水素化触媒がラネーニッケルまたは担持型ニッケルであることを特徴とする前記飽和エステルの製造方法を提供するものである。加えて、反応温度が 30 乃至 200℃の範囲で水素化することを特徴とする前記飽和エステルの製造方法を提供するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】

【化 2】



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は炭素数1乃至10の任意のアルキル基または水素原子を表わし、 R_6 は、炭素数1乃至10の任意のアルキル基を表わす。)

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、上記一般式(1)で示す不飽和基含有エステルを、飽和エステルの原料として使用することができる。ここに一般式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は、炭素数1乃至10の任意のアルキル基または水素原子を表わし、各々同一であっても異なってもよく、アルキル基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。また、 R_6 は、炭素数1乃至10の任意のアルキル基であり、直鎖であっても分岐を有していてもよい。本発明で最も好ましく使用できるのは、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 が全て水素原子であるアリルエステル、 R_3 がメチル基であり R_1 、 R_2 、 R_4 及び R_5 が全て水素原子であるクロチルエステル、 R_1 がメチル基であり R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 が全て水素原子であるメチルエステルである。具体的には、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、プロピオン酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸クロチル、酢酸クロチル等を好ましく使用することができ、特に好ましくは、酢酸アリル、酢酸クロチル、酢酸メチルである。

【0009】本発明で使用する触媒は、ニッケルを主成分とする水素化触媒であり、ニッケルを10乃至100重量%含有する触媒が好ましく、特に好ましくはニッケル含量20乃至90重量%の触媒である。触媒の形態は、ニッケルを合金として含有していてもよく、担体にニッケルを担持させたものでもよい。具体的には、ラネーニッケル等のニッケル合金や、ニッケルをシリカ、アルミナ、珪藻土などの担体に担持した担持型ニッケル触媒、さらにニッケル化合物である漆原ニッケル触媒等を例示できる。これらは、水素化用の汎用触媒として市販されているものでも使用することができる。なお、市販品は工業的規模での入手が容易である。また、市販ニッケル触媒には、触媒の活性、耐毒性、耐熱性、耐酸性の改善等のため、ニッケル以外に助触媒として微量の他成分、例えば、Cu、Cr、Mg、Al等が添加されているものがあるが、そのような触媒であっても、本発明で好ましく使用することができる。

*

*【0010】本発明における反応形態は、気相法、液相法のいずれでも可能である。気相で反応させる場合は、固定床流通反応装置の使用が最も一般的であるが、流動床装置の使用も可能である。液相で反応させる場合は、完全混合槽型、気泡塔型、トリクルベッド型等の形態で実施することができる。

【0011】反応温度は、原料の種類によっても異なるが、30乃至200℃の範囲が好ましく、50乃至150℃の範囲が特に好ましい。反応温度が30℃未満では充分な反応速度が得られず、また200℃を超えると水素化分解が進行し、いずれも好ましくない。酢酸アリルを原料として使用する場合には50乃至150℃の温度範囲であることが好ましい。

【0012】反応圧力は、気相反応の場合は常圧でも通常充分な活性が得られる。このため常圧で実施するのが至便である。しかし、加圧条件とすることで更に反応を加速することもできる。この場合でも、加圧条件は、10kg/cm²以下で充分である。一方、液相反応の場合は溶解水素濃度を確保するために、通常は加圧が必要となる。この場合の反応圧力は、10乃至100kg/cm²の範囲であることが好ましく、特に15乃至50kg/cm²が好ましい。10kg/cm²未満では、反応が十分に促進されず、一方100kg/cm²を超えると、水素化分解が優勢となり好ましくない。

【0013】本発明により、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸ノルマルプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソプロピル等の飽和エステルを得ることができる。

【0014】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の転化率、選択率、収率の定義は下記式による。

【0015】

【数1】

$$\begin{aligned}
 \text{転化率 (\%)} &= \frac{\text{反応で消費された不飽和基含有エステル} \text{のモル数}}{\text{反応器に仕込まれた不飽和基含有エステル} \text{のモル数}} \times 100 \\
 \text{選択率 (\%)} &= \frac{\text{生成した飽和エステル} \text{のモル数}}{\text{反応で消費された不飽和基含有エステル} \text{のモル数}} \times 100 \\
 \text{収率 (\%)} &= \frac{\text{生成した飽和エステル} \text{のモル数}}{\text{反応器に仕込まれた不飽和基含有エステル} \text{のモル数}} \times 100
 \end{aligned}$$

【0016】（実施例1）内径18mmφのステンレス製U字型反応管に、担持型ニッケル触媒（日揮化学製「N111」、ニッケル含量46重量%、円柱状成形品）6mlを充填した。常圧で、水素ガスを5.6リットル/h（STP値、以下同じ）で流しながら170℃（触媒層での最高値、以下同じ）で6時間触媒を前処理した。次いで、酢酸アリルを5.2g/h、水素ガスを5.6リットル/hで仕込みながら、150℃で8時間反応を継続した。反応器出口の凝縮液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸アリルの転化率は96.5%、酢酸ノルマルプロピルの選択率は96.2%、酢酸ノルマルプロピルの収率は92.8%であった。

【0017】（実施例2）反応温度を100℃に変更した以外は実施例1と全く同様に反応を行った。その結果、酢酸アリルの転化率は96.5%、酢酸ノルマルプロピルの選択率は99.1%、酢酸ノルマルプロピルの収率は95.6%であった。

【0018】（実施例3）反応温度を230℃に変更した以外は実施例1と全く同様に反応を行った。酢酸アリルの転化率は98.7%、酢酸ノルマルプロピルの選択*

*率は66.7%、酢酸ノルマルプロピルの収率は65.8%であった。

【0019】（実施例4）容量1000mlのステンレス製オートクレーブに酢酸アリルを200ml、ラネーニッケル（アルカリ展開用処理済品：日揮化学製「N154」、展開前のニッケル含量50重量%）を10g仕込み、水素ガス圧30kg/cm²（ゲージ圧）、反応温度100℃で攪拌しながら2時間反応させた。反応液をガスクロマトグラフィーにて分析した結果、酢酸アリルの転化率は97.3%、酢酸ノルマルプロピルの選択率は93.6%、酢酸ノルマルプロピルの収率は91.1%であった。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、原料転化率、選択率、収率を高く維持しながら、飽和エステル類を工業的に製造することができる。しかも、複雑な反応装置や反応工程を必要としない。本発明で使用する反応触媒は、通常用いられる白金族金属のロジウムと相違し、安価なニッケルを主成分とするため、容易に入手できると共に、飽和エステル類を工業的に安価に製造することができる。